

# $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ( $x=0, 2, 4, 6$ ) Heusler 合金的 马氏体相变和应变行为研究\*

李哲<sup>1)</sup> 徐琛<sup>1)</sup> 徐坤<sup>1)</sup> 王豪<sup>1)</sup> 张元磊<sup>1)</sup> 敬超<sup>2)</sup>

1) 曲靖师范学院物理与电子工程学院云南省高校先进功能材料与低维材料重点实验室, 曲靖 655011

2) 上海大学物理系, 上海 200444

**摘要** 通过结构和磁性测量, 研究了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ) Heusler 合金的晶体结构、相变和磁性. 结果表明, 随 Co 含量增加, 该系列合金的马氏体相变温度明显下降, 而 Curie 温度却呈现出上升的趋势, 并在室温下展现出不同的晶体结构. 同时, Co 含量的增加导致样品在奥氏体相的磁性迅速增加, 而马氏体相的磁性却几乎保持不变, 显著地提高了 2 相之间的磁化强度差异 ( $\Delta M$ ). 特别是当 Co 含量增加到  $x=4$  时, 2 相之间的  $\Delta M$  达到  $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , 并表现出磁场驱动马氏体相变的特征. 此外, 还研究了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4$ ) 样品在马氏体相变过程中的应变行为. 其中,  $x=4$  样品的相变应变变量达到了 0.17%, 通过 3 T 的磁场循环, 该样品在 215~235 K 的温度范围均显示出可回复磁感生应变. 这种可回复的应变行为可归因于样品中的部分马氏体相变可由等温磁场驱动.

**关键词** Ni-Co-Mn-Sn, 形状记忆合金, 马氏体相变, 磁感生应变

中图法分类号 TG139.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)08-1010-07

## STUDY OF MARTENSITIC TRANSFORMATION AND STRAIN BEHAVIOR IN $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ( $x=0, 2, 4, 6$ ) HEUSLER ALLOYS

LI Zhe<sup>1)</sup>, XU Chen<sup>1)</sup>, XU Kun<sup>1)</sup>, WANG Hao<sup>1)</sup>, ZHANG Yuanlei<sup>1)</sup>, JING Chao<sup>2)</sup>1) Key Laboratory for Advanced Functional and Low Dimensional Materials of Yunnan Higher Education Institute,  
College of Physics and Electronic Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655011

2) Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444

Correspondent: LI Zhe, associate professor, Tel: (0874)8968627, E-mail: zheli@shu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.11364035, 11404186 and 51371111), Applied Basic Research Programs of Yunnan Province (Nos.2013FZ110 and 2012FD051) and Innovative Research Team of Qujing Normal University (No. TD201301)

Manuscript received 2015-01-26, in revised form 2015-04-28

**ABSTRACT** The crystal structure, phase transformations and magnetic properties for  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ) Heusler alloys have been systematically studied by means of structure and magnetism measurements. The results show that with increase of Co concentration, the martensitic transformation temperatures are obviously decreased, while the Curie temperatures of austenite are gradually increased, and they present different structures at room temperature. At the same time, with increasing Co content, the austenitic magnetism rapidly enhances, while the martensitic magnetism almost keeps unchanged. This leads to a significant improvement of difference magneti-

\* 国家自然科学基金项目 11364035, 11404186 和 51371111, 云南省科技厅应用基础研究项目 2013FZ110 和 2012FD051, 以及曲靖师范学院创新团队研究计划项目 TD201301 资助

收到初稿日期: 2015-01-26, 收到修改稿日期: 2015-04-28

作者简介: 李哲, 男, 1981 年生, 副教授

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00071

zation ( $\Delta M$ ) between two phases. For Co content added to  $x=4$ , the value of  $\Delta M$  between two phases achieves about  $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$  and exhibits magnetic field-induced martensitic transformation. Using strain measurement, the strain behavior related to martensitic transition in  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4$ ) samples was studied. It is found that the phase transition strain reaches 0.17% in  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  sample. Within the magnetic cycles of 3 T, this sample displays a reproducible magnetostrain in temperature range of 215~235 K. Such a reproducible strain could be ascribed to the fact that a partial martensitic transformation of this sample can be driven by isothermal magnetic field.

**KEYWORDS** Ni-Co-Mn-Sn, shape memory alloy, martensitic transformation, magnetostrain

传统的铁磁性形状记忆合金作为响应频率高、恢复应变大的“磁传感”和“磁驱动”候选材料,一直受到凝聚态物理及材料科学领域的广泛关注。 $\text{Ni-Mn-Ga}$ 三元 Heusler 合金是最具代表性的铁磁性形状记忆合金,其在马氏体中所表现出的巨大磁性形状记忆效应在过去近 20 年时间里已经得到较为广泛和系统的研究<sup>[1-5]</sup>,其背后的机理可被解释为磁场提供的 Zeeman 能与马氏体变体之间各向异性性能的竞争所引起的孪晶界移动或重新取向<sup>[4-6]</sup>。

2004 年, Sutou 等<sup>[7]</sup>首次在富 Mn 配比的  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-y}\text{X}_y$  ( $X=\text{Sn, In, Sb}$ ) 铁磁 Heusler 合金中发现热弹性马氏体相变。在降温过程中,该系列合金通常从高对称性的奥氏体结构转变为低对称性的马氏体结构,并表现出磁化强度的急剧下降。这种变磁性转变将促使合金在两相之间产生大的磁化强度差异( $\Delta M$ )。正因如此,通过等温磁场提供的 Zeeman 能 ( $\mu_0\Delta M \cdot H$ , 其中,  $\mu_0$  为真空磁导率,  $H$  为外加磁场的强度) 同样可驱动马氏体相变的发生,即“磁场驱动的马氏体相变”<sup>[8,9]</sup>。伴随这一奇特性质, Ni-Mn 基变磁性合金在微观上的结构变化将带来宏观上的感生应变,被称作“磁感生应变”。2006 年, Kainuma 等<sup>[10,11]</sup>首次报道了 Ni-Co-Mn-In 和 Ni-Co-Mn-Sn 合金在外加预应力情况下的应变行为研究,通过 0~8 T 等温磁场诱导相变,分别在 2 者中观察到 3% 和 1% 的单程变磁性形状记忆效应。在随后的工作中,研究者又相继报道了在无外加预应变情况下 Ni-Mn 基变磁性合金在高磁场( $\geq 5 \text{ T}$ )下的可回复磁感生应变,如 Ni-Mn-In<sup>[12-14]</sup>, Ni-Co-Mn-In<sup>[15,16]</sup> 和 Ni-Fe-Mn-In<sup>[17]</sup>,并将此归结为由等温磁场驱动的相变应变。

对于非正分配比的 Ni-Mn-Sn 三元合金,其在马氏体相变过程中的相变应变仅 0.04%<sup>[18]</sup>。同时,由于这种合金 2 相之间的  $\Delta M$  相对较低,以至于磁场所提供的 Zeeman 能在等温条件下很难驱动其马氏体相变。然而,近年的研究<sup>[19-21]</sup>表明,利用 Co 原子替代 Ni-Mn-Sn 合金中的 Ni 位或 Mn 位能提高 2 相之间的  $\Delta M$ 。此外,相关的研究<sup>[14,22]</sup>还表明, Ni-Mn 基变磁性

合金的相变应变还与其自身的组分密切相关。以此为目的,本工作以 Co 替代 Ni,通过调整 Co 的含量,制备了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ) 多晶样品,系统探讨了该系列合金样品的晶体结构、马氏体相变和磁性。在此基础上,进一步研究了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4$ ) 样品在马氏体相变过程中的应变行为,并在 3 T 的磁场下实现了  $x=4$  样品的可回复磁感生应变。

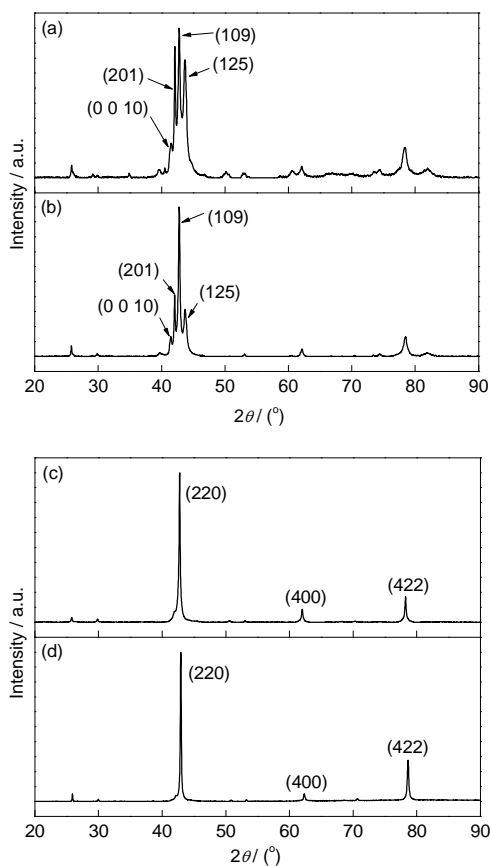
## 1 实验方法

制备名义配比为  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ , 原子分数) 的系列样品,所使用的原料为高纯度的 Ni, Mn, Co 和 Sn 单质金属。采用 WK2 型非自耗高真空电弧炉,在高纯 Ar 气的保护下对所配制的试样进行熔炼,所得到的铸态合金熔损率小于 1%。为了使熔炼后的多晶样品成分均匀化以及原子高度有序排列,将样品密封在真空石英管中进行 1173 K 高温退火处理 24 h,然后在冰水中进行淬火处理。为研究  $x=0, 2$  和 4 样品的应变特性,利用低速金刚石切割机将它们统一切割成尺寸为  $6.5 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的片状试样。样品在室温下的结构采用 D/max-Ultima IV 多功能 X 射线衍射仪(XRD)进行表征。磁性测量利用 Versalab 物性测量系统,应变数据利用标准电阻应变测量技术进行采集。其中,无外加磁场下相变应变的数据采集温区为 400~100 K,测量前先将样品的初始应变值归 0。磁感生应变的实验温区为 300~100 K,首先将样品的温度从 300 K 降至 100 K,再将样品的温度升至目标温度,并将样品的初始应变值归 0 后进行测量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 晶体结构

图 1 给出了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ) 样品在室温下的 XRD 谱。分析得出,  $x=0$  和 2 样品在室温下呈现 10M 调制的正交马氏体结构,其晶格参数分别为  $a=0.4314 \text{ nm}$ ,  $b=0.5692 \text{ nm}$ ,  $c=2.779 \text{ nm}$  和  $a=0.4374 \text{ nm}$ ,  $b=0.5759 \text{ nm}$ ,  $c=2.1992 \text{ nm}$ 。然而,  $x=4$  和 6 的样品在室温下则呈现出  $L2_1$  型奥氏体结构,其晶

图1  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品在室温下的XRD谱Fig.1 XRD spectra of  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  samples at room temperature(a)  $x=0$  (b)  $x=2$  (c)  $x=4$  (d)  $x=6$ 

格参数分别为  $a=0.5977\text{ nm}$  和  $a=0.5952\text{ nm}$ . 以上结果表明, 随着 Co 含量的增加, 样品在室温下从低对称性的马氏体结构逐渐向高对称性的奥氏体结构转变.

## 2.2 相变特征

为了研究样品的相变特征, 图2给出了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品的磁化强度( $M$ )随温度( $T$ )的变化曲线. 从该图可以看出, 在整个降温过程中, 所有样品在高温区域均表现出顺磁行为, 随着温度的降低, 样品的磁化强度在奥氏体 Curie 温度( $T_c^A$ )处出现急剧升高, 显示出明显的铁磁性行为. 然而, 当温度进一步降低时,  $x=0, 2$  和  $4$  样品的磁化强度在马氏体相变起始温度  $M_s$  处开始出现显著下降, 并在马氏体相变完成温度  $M_f$  以下趋于稳定, 对应着马氏体相变的开始与完成. 在随后的升温过程中,  $3$  个样品在反马氏体相变起始温度  $A_s$  处开始发生反马氏体相变直到反马氏体相变完成温度  $A_f$  处相变完成, 同时伴随明显的热滞后  $\Delta T$ , 表明这种变磁性马氏体相变具有一级结构相变特征.  $x=6$  的样品在完成奥氏体铁磁转

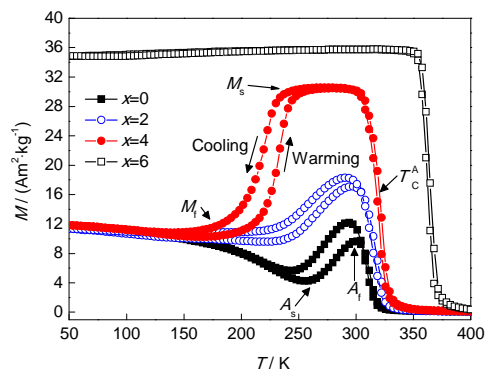
图2 在外加 0.05 T 磁场条件下,  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品磁化强度( $M$ )随温度( $T$ )的变化曲线

Fig.2 Temperatures ( $T$ ) dependence of magnetization ( $M$ ) for  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  samples at 0.05 T ( $M_s$ —start temperature of martensite transformation,  $M_f$ —finish temperature of martensite transformation,  $A_s$ —start temperature of austenite transformation,  $A_f$ —finish temperature of austenite transformation,  $T_c^A$ —Curie temperature of austenite)

变后的整个温区内都保持恒定的磁化强度, 说明利用过量的 Co 替代 Ni 将抑制 Ni-Mn-Sn 合金马氏体相变的发生. 此外, 表1给出了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品在马氏体相变过程中的特征温度. 可以看出, 随着 Co 含量的增加, 样品的 4 个特征温度迅速向低温方向移动, 这可以被解释为 Co 原子的替代抑制了 Ni 原子的 3d 轨道和占据 Sn 位 Mn 原子的 3d 轨道之间的杂化作用<sup>[23,24]</sup>. 从该表还可以观察到, 样品的  $T_c^A$  随 Co 含量的增加呈现出上升的趋势, 表明样品奥氏体态的铁磁稳定性得到增强, 类似的行为也在  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  合金中被观察到<sup>[25]</sup>. 据第一性原理计算<sup>[26]</sup>, Ni-Mn 基变磁性合金的磁性交换作用强烈依赖于 Mn-Mn 之间的原子间距, 且这种交换作用是通过合金中的其它元素所提供的 3d 态巡游电子来完成的. 结合  $x=4$  和  $6$  的 XRD 谱分析结果, 奥氏体相的晶格常数随 Co 含量的增加而减小, 一定程度上拉近了 Mn-Mn 之间的原子间距. 这样的结果意味着 Mn-Mn 之间的铁磁耦合将被削弱(一般认为 Mn-Mn 之间的原子间距过近容易形成反铁磁交换作用<sup>[26]</sup>). 然而, 考虑到利用部分 Co 原子替代 Ni 后, 合金中 3d 导电电子浓度的下降将改变其原有的电子结构, 从而使奥氏体态的铁磁交换作用得到增强.

## 2.3 磁化行为

$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4$ ) 样品在反马氏体相变过程中的等温磁化曲线如图3所示. 图3a 给出了  $x=0$  样品的磁化曲线. 当样品处于奥氏体态时 (300 K), 受铁磁成分的影响, 其磁化强度在低场下

表 1  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品在马氏体相变过程中的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures upon martensitic transition for  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  samples

$x$	$T_C^A / \text{K}$	$M_s / \text{K}$	$M_f / \text{K}$	$A_s / \text{K}$	$A_f / \text{K}$
0	310	293	248	260	300
2	314	291	226	238	295
4	320	238	192	204	251
6	365	—	—	—	—

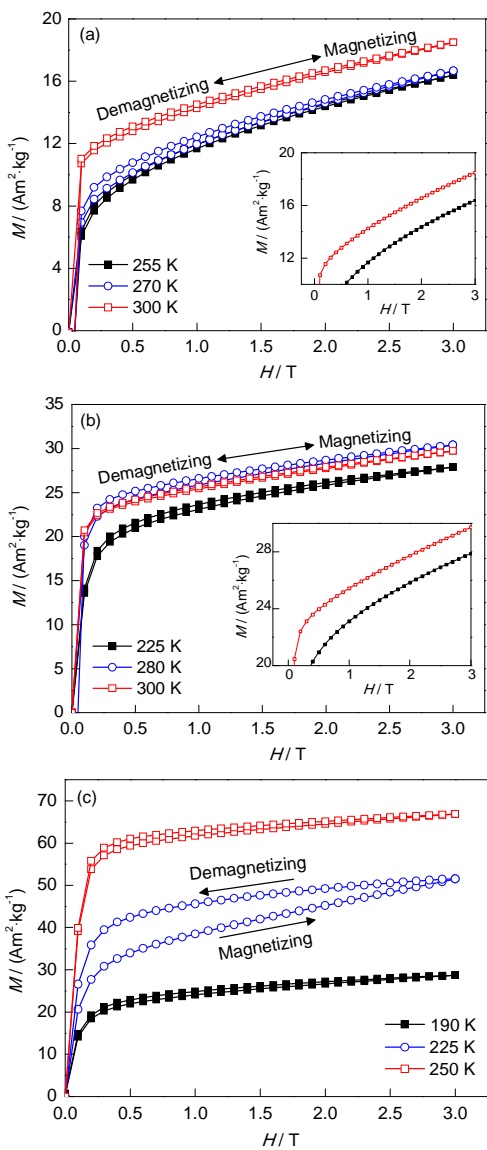


图 3  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品在不同温度下的磁化曲线

Fig.3 Isothermal magnetization hysteresis loops for  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  samples measured at selected temperatures ( $H$ —magnetic field strength. Prior to measurements, the sample was first cooled in zero magnetic fields to pure martensitic state and then heated to measuring temperature. Insets show the enlarged view of the magnetization difference  $\Delta M$  for  $x=0$  and  $x=2$  samples)

(a)  $x=0$  (b)  $x=2$  (c)  $x=4$

表现出急剧增大,但随着磁场的增大却难以达到饱和,呈现出弱铁磁或磁性不均匀的状态.这是因为样品中过量的 Mn 原子要占据晶格中 Sn 原子的位置,根据中子衍射结果<sup>[27]</sup>,这些 Mn 原子与原位 Mn 原子之间容易形成反铁磁交换作用.伴随温度的降低,马氏体相变将引起 Mn-Mn 之间间距的变化以及 3d 传导电子的重新分配,促使样品中的反铁磁成分略微的增加,从而导致  $x=0$  样品的两相之间仅存在一个非常小的  $\Delta M$  (图 3a 的插图).当利用少量的 Co 替代 Ni 后,由图 3b 中的磁化曲线可以看出,  $x=2$  样品在整个测量温区内的磁化强度显著增强并且基本达到饱和,充分表明了 Co 原子在样品中充当着“铁磁激发者”的角色<sup>[28-30]</sup>.尤其是当 Co 含量增加到  $x=4$  时(图 3c),  $x=4$  样品在奥氏体相和马氏体相均表现出典型的铁磁行为.与  $x=2$  样品相比较(图 3b 插图),该样品在奥氏体态的磁化强度又提高了近 2 倍,而在马氏体态的磁化强度几乎保持不变,使两相之间的  $\Delta M$  达到了约  $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .此外,与  $x=0$  和 2 样品不同,样品在相变区域(225 K)的磁化曲线清楚地显示(图 3c),它在磁化和退磁过程中表现出明显的滞后效应,这种行为暂可归结为磁场诱导的马氏体相变.

#### 2.4 形状记忆效应及磁感生应变

$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4$ ) 样品在无外加磁场下,马氏体相变过程中的应变  $\lambda$  随温度 ( $T$ ) 之间的变化关系如图 4 所示.可见,在降温过程中,伴随马氏体相变的发生,样品的  $\lambda$  急剧降低,表现出体积收缩.在随后的升温过程中,样品以同样的应变膨胀,恢复到原来的形状,均显示出受温度控制的双程形状记忆效应.其中,  $x=0$  和 2 样品的最大相变应变几乎相等,约为 0.04%,这与前期研究<sup>[18]</sup>的结果基本吻合.然而,  $x=4$  样品的最大相变应变却达到了 0.17%,这个应变可以媲美于 Ni-Mn-In 三元合金在无外加磁场下的相变应变<sup>[12,13]</sup>.考虑到 Ni-Mn 基变磁性合金在宏观上的相变应变取决于两相之间的晶体结构在微观上的变化,因此本研究认为利用



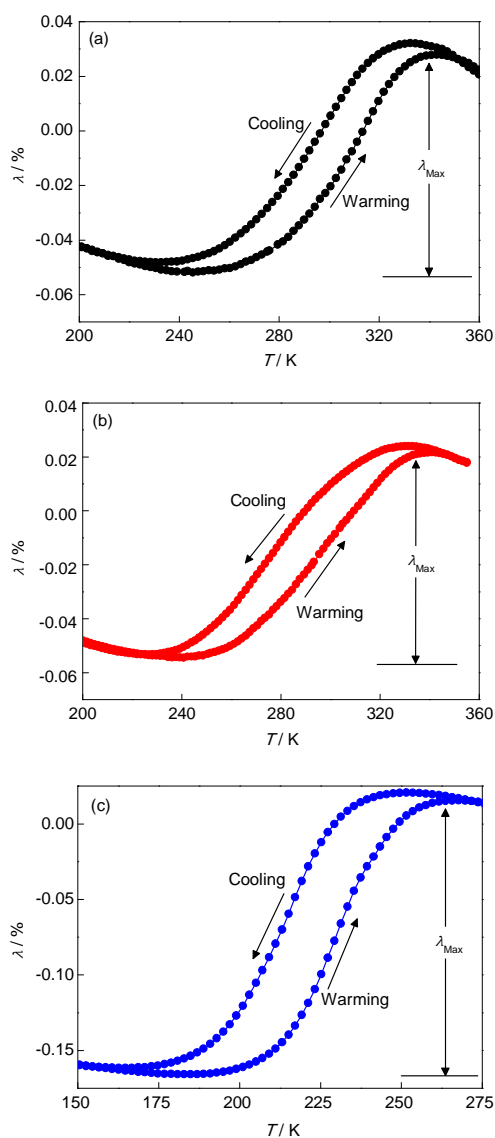


图4  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品在无外加场下, 样品的相变应变( $\lambda$ )随温度的变化

Fig.4 Temperature dependence of spontaneous phase transition strain ( $\lambda$ ) in the absence of magnetic field for  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  samples ( $\lambda_{\text{Max}}$ —maximum strain)  
(a)  $x=0$  (b)  $x=2$  (c)  $x=4$

适量的Co替代Ni能够有效地提高马氏体相变前后样品晶胞的体积变化量。

既然在 $x=4$ 样品中获得了增强型的相变应变, 且等温磁化的研究结果又表明该样品在相变温区内可能存在磁场诱导的马氏体相变, 那么有望在该样品中实现磁场驱动的磁感生应变。为证实这一点, 图5给出了该样品在不同温度下的磁感生应变曲线。当样品处在马氏体相时(150 K), 观察不到明显的应变行为, 这可归结于该样品的马氏体具有非常弱的各向异性, 外加磁场所提供的Zeeman能不会引起孪晶界的移动或重排。然而, 从225 K所

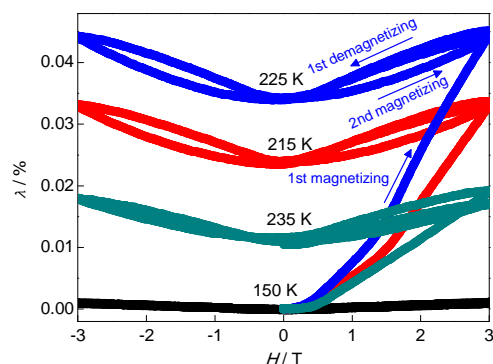


图5  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品在不同温度下的等温磁感生应变曲线

Fig.5 Isothermal magnetostrain curves for  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  sample measured at selected temperatures

测得的曲线可以看到, 在初始磁化过程中, 样品的 $\lambda$ 在低磁场下表现出缓慢的增加, 并在0.5~3 T的磁场范围内迅速增加0.045%, 在不加任何预应变的情况下, 展现出明显的磁感生应变。该结果与 $x=4$ 样品在同一温度下所表现出的磁化行为相仿, 充分证明样品的磁感生应变确实源于磁场诱导的马氏体相变。在随后的磁循环过程中, 虽然磁感生应变未能恢复到原始状态, 但仍然可以观察到样品中约0.012%的应变可以完全由磁场驱动, 显示出可回复的磁感生应变。同时, 类似的曲线也在215和235 K的温度下被观察到(图5), 表明这种可回复的应变特征能够展现在一个较宽的温度区域。这样的实验结果可以被理解为, 在初始磁化过程中, 样品中的部分马氏体在Zeeman能的驱动下将转变成奥氏体, 并在宏观上显示出一个相对大的应变。然而, 在退磁过程中, 两相之间的界面摩擦所引起热滞后将消耗大部分的Zeeman能<sup>[31]</sup>, 结果只有之前1/4的奥氏体能够重新回到马氏体, 从而仅观察到 $x=4$ 样品中0.012%可回复的磁感生应变。

综上所述,  $x=4$ 样品中可回复磁感生应变主要由磁场驱动的马氏体与奥氏体之间相含量变化来决定。众所周知, 在改变外加磁场时, 两相之间体积分数的改变主要依赖于相变平衡温度( $T_0$ )随磁场的变化幅度, 即 $dT_0/dH$ 。从图6可以看出,  $x=4$ 样品的马氏体相变平衡温度随外加磁场增大基本呈线性降低的趋势, 其 $dT_0/dH$ 达到了约-3 K/T, 几乎是Ni-Mn-Sn三元合金的2倍<sup>[18]</sup>, 这是因为Co原子的适量替代大幅提高了样品中两相之间的 $\Delta M$ 。根据热力学理论<sup>[32]</sup>, 驱动一个完整马氏体相变所需要的最小磁场可用 $\Delta H_c = (A_f - M_f)(dT_0/dH)^{-1}$ 来描述。就 $x=4$

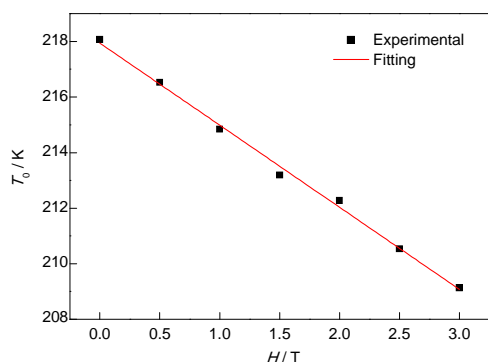


图 6  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品相变平衡温度随外加磁场之间的变化关系

Fig.6 Magnetic field dependence of equilibrium transition temperature ( $T_0$ ) for  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  sample

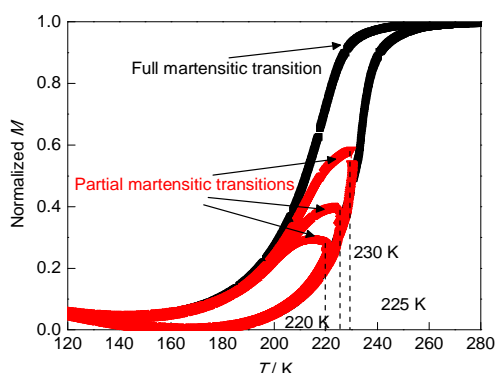


图 7 升温条件下的  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品的归一化热磁回线

Fig.7 Normalized thermomagnetic loops of  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  sample measured by heating cycles

样品而言, 其完整马氏体相变的温度跨度(即  $A_f - M_f$ )达到 70 K, 其中包含约 13 K 的正反马氏体相变过程中的  $\Delta T$ 。然而, 外加 3 T 的磁场对  $T_0$  的绝对改变量仅为 9 K, 该值要小于  $x=4$  样品的热滞温度。这似乎意味着很难通过循环磁场驱动相变来获得样品中的可回复磁感生应变。为澄清这一点, 测量了  $x=4$  样品在部分马氏体相变过程中的热磁回线, 并将它们归一化, 如图 7 所示。与样品从完全的奥氏体态转变成马氏体态不同, 当样品从中间状态(马氏体与奥氏体共存)向马氏体态转变时, 可以清楚的看到其  $\Delta T$  显著减小。这种现象可能归因于反马氏体相变的不完全削弱了相变初始阶段奥氏体与马氏体之间的界面摩擦耗能。在这种情况下, 外加 3 T 磁场所提供的 Zeeman 能完全可以驱动部分可逆的马氏体相变, 从而实现  $x=4$  样品在不加预应变情况下的可回复磁感生应变。

### 3 结论

(1) 对于  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ) Heusler

合金, 随着 Co 含量的增加, 样品的马氏体相变温度逐渐向低温方向移动, 而奥氏体 Curie 温度则向高温方向移动, 直到 Co 的过量替代抑制了样品中的马氏体相变。

(2) 利用适量的 Co 原子替代 Ni 原子不仅能促使两相之间的磁化强度差异增加, 而且还能提高相变前后晶胞的体积变化量。

(3) 在  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  样品中观察到了近 0.17% 的相变应变, 这个应变值可以媲美于 Ni-Mn-In 三元合金。同时, 在外加 3 T 的磁场循环下, 实现了该样品约 0.012% 的可回复磁感生应变。这种特性预示了这种合金作为磁驱动器件具有一定的可能性。

### 参考文献

- [1] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C, Lograsso T A. *Appl Phys Lett*, 2000; 77: 886
- [2] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N, Ullakko K. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 1746
- [3] Weiss S, Scheerbaum N, Liu J, Klauss H, Schultz L, Mäder E, Häbler R, Heinrich G, Gutfleisch O. *Adv Eng Mater*, 2012; 14: 20
- [4] Li Z, Wang J M, Liu W C, Jiang C B. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 302  
(李 灼, 王敬明, 刘伟超, 蒋成保. 金属学报, 2008; 44: 302)
- [5] You S Q, Cui Y T, Wu L, Kong C Y, Ma Y, Yang X H, Pan F S. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 351  
(游素琴, 崔玉婷, 武 亮, 孔春阳, 马 勇, 杨晓红, 潘复生. 金属学报, 2009; 45: 351)
- [6] O'Handley R C. *J Appl Phys*, 1998; 83: 3263
- [7] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K. *Appl Phys Lett*, 2004; 85: 4358
- [8] Koyama K, Watanabe K, Kanomata T, Kaimuma R, Oikawa K, Ishida K. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 132505
- [9] Oikawa K, Ito W, Imano Y, Sutou Y, Kainuma R, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O, Kanomata T. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 122507
- [10] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K. *Nature*, 2006; 439: 957
- [11] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Sutou Y, Oikawa K, Fujita A, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 192513
- [12] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E, Moya X, Mañosa L, Planes A. *Phys Rev*, 2007; 75B: 104414
- [13] Sharma V K, Chattopadhyay M K, Chouhan A, Roy S B. *J Phys*, 2009; 42D: 185005
- [14] Pathaka A K, Dubenko I, Stadler S, Ali N. *J Alloys Compd*, 2011; 509: 1106
- [15] Liu J, Aksoy S, Scheerbaum N, Acet M, Gutfleisch O. *Appl Phys Lett*, 2009; 95: 232515
- [16] Li Z, Jing C, Zhang H L, Yu D H, Chen L, Kang B J, Cao S X, Zhang J C. *J Appl Phys*, 2010; 108: 113908

- [17] Jing C, Wang X L, Liao P, Li Z, Yang Y J, Kang B J, Deng D M, Cao S X, Zhang J C, Zhu J. *J Appl Phys*, 2013; 114: 063907
- [18] Planes A, Mañosa L, Acet M. *J Phys: Condens Matter*, 2009; 21: 233201
- [19] Ito W, Xu X, Umetsu R, Kanomata T, Ishida K, Kainuma R. *Appl Phys Lett*, 2010; 97: 242512
- [20] Ma S C, Xuan H C, Zhang C L, Wang L Y, Cao Q Q, Wang D H, Du Y W. *Appl Phys Lett*, 2010; 97: 052506
- [21] Cong D Y, Roth S, Schultz L. *Acta Mater*, 2012; 60: 5335
- [22] Yu S Y, Wei J J, Kang S S, Chen J L, Wu G H. *J Alloys Compd*, 2014; 586: 328.
- [23] Ye M, Kimura A, Miura Y, Shirai M, Cui Y T, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M, Ueda S, Kobayashi K, Kainuma R, Shishido T, Fukushima K, Kanomata T. *Phys Rev Lett*, 2010; 104: 176401.
- [24] Khan M, Jung J, Stoyko S S, Mar A, Quetz A, Samanta T, Dubenko I, Ali N, Stadler S, Chow K H. *Appl Phys Lett*, 2012; 100: 172403.
- [25] Liu Z H, Yi B, Li G T, Ma X Q. *Acta Phys Sin*, 2012; 61: 108104 (柳祝红, 伊 比, 李歌天, 马星桥. 物理学报, 2012; 61: 108104)
- [26] Şaşıoğlu E, Sandratskii L M, Bruno P. *Phys Rev*, 2008; 77B: 064417
- [27] Stager C V, Campbell C C M. *Can J Phys*, 1978; 56: 674
- [28] Ma L, Zhang H W, Yu S Y, Zhu Z Y, Chen J L, Wu G H, Liu H Y, Qu J P, Li Y X. *Appl Phys Lett*, 2008; 92: 032509
- [29] Yu S Y, Cao Z X, Ma L, Liu G D, Chen J L, Wu G H, Zhang B, Zhang X X. *Appl Phys Lett*, 2007; 91: 102507
- [30] Yu S Y, Ma L, Liu G D, Liu Z H, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X. *Appl Phys Lett*, 2007; 90: 242501
- [31] Wang W H, Liu Z H, Chen J L, Zhang J, Wu G H, Zhan W S. *Phys Rev*, 2001; 65B: 012416
- [32] Shamberger P J, Ohuchi F. *Phys Rev*, 2009; 79B: 144407

(责任编辑:毕淑娟)